

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-306976

(P2002-306976A)

(43) 公開日 平成14年10月22日 (2002. 10. 22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
B 0 1 J 47/12		B 0 1 J 47/12	G 4 D 0 0 6
B 0 1 D 61/48		B 0 1 D 61/48	4 D 0 6 1
B 0 1 J 47/00		B 0 1 J 47/00	A
C 0 2 F 1/469		C 0 2 F 1/46	1 0 3

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-116013(P2001-116013)

(22) 出願日 平成13年4月13日 (2001. 4. 13)

(71) 出願人 000004400

オルガノ株式会社

東京都江東区新砂1丁目2番8号

(72) 発明者 山中 弘次

東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガ
ノ株式会社内

(72) 発明者 井上 洋

東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガ
ノ株式会社内

(74) 代理人 100098682

弁理士 赤塚 賢次 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質イオン交換体、それを用いる脱イオンモジュール及び電気式脱イオン水製造装置

(57) 【要約】

【課題】 特定の連続気泡構造を有し、細孔容積や比表面積が格段に大きな多孔質イオン交換体、組み立てが容易で、簡易な構造の脱イオンモジュール及び省電力型電気式脱イオン水製造装置を提供すること。

【解決手段】 互いにつながっているマクロポアとマクロポアの壁内に平均径が1~1000 μ mのメソポアを有する連続気泡構造を有し、全細孔容積が1~50ml/gであり、イオン交換基が均一に分布され、イオン交換容量が0.5mg当量/g乾燥多孔質体以上である多孔質イオン交換体を両イオン交換膜の間に充填してなる脱イオンモジュール及びこれを備える省電力型電気式脱イオン水製造装置。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 互いにつながっているマクロポアとマクロポアの壁内に平均径が $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ のメソポアを有する連続気泡構造を有し、全細孔容積が $1 \sim 50 \text{ml/g}$ であり、イオン交換基が均一に分布され、イオン交換容量が 0.5mg当量/g 乾燥多孔質体以上であることを特徴とする多孔質イオン交換体。

【請求項2】 前記請求項1記載の多孔質イオン交換体を、枠体の一方の側に封着されたカチオン交換膜と他方の側に封着されたアニオン交換膜で形成される内部空間に充填してなるものであって、電気式脱イオン水製造装置に使用されることを特徴とする脱イオンモジュール。

【請求項3】 前記請求項1記載の多孔質イオン交換体を、枠体の一方の側に封着されたカチオン交換膜と、該カチオン交換膜と他方の側に封着されたアニオン交換膜の間に配置された中間イオン交換膜とで形成される第1内部空間に充填し、更に、該中間イオン交換膜と他方の側に封着されたアニオン交換膜とで形成される第2内部空間に充填してなるものであって、電気式脱イオン水製造装置に使用されることを特徴とする脱イオンモジュール。

【請求項4】 前記中間イオン交換膜がアニオン交換膜であり、前記第1内部空間に充填される多孔質イオン交換体が多孔質アニオン交換体と多孔質カチオン交換体の積層体もしくは多孔質両性イオン交換体であり、前記第2内部空間に充填される多孔質イオン交換体が多孔質アニオン交換体であることを特徴とする請求項3記載の脱イオンモジュール。

【請求項5】 前記請求項2～4のいずれか1項に記載の脱イオンモジュールを備える電気式脱イオン水製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、脱イオン水を用いる半導体製造工業、製薬工業、食品工業、発電所、研究所等の各種の工業あるいは糖液、ジュース、ワイン等の製造等で利用される電気式脱イオン液製造装置に好適に使用される多孔質イオン交換体、脱イオンモジュール及び脱イオンモジュールを備える電気式脱イオン水製造装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来から実用化されている電気式脱イオン水製造装置は、基本的にはカチオン交換膜とアニオン交換膜で形成される隙間に、イオン交換体としてアニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂の混合イオン交換樹脂を充填して脱塩室とし、当該イオン交換樹脂に被処理水を通過させるとともに、前記両イオン交換膜を介して被処理水の流れに対して直角方向に直流電流を作用させて、両イオン交換膜の外側に流れている濃縮水中に被処理水中のイオンを電気的に排除しながら脱イオン水を製造す

るものである。このような操作によって被処理水中の不純物イオンは電気的に除去されるので、充填したイオン交換樹脂を薬液による再生を全く行うことなく脱イオン水を連続的に得ることができる。

【0003】 電気式脱イオン水製造装置においては薬液による再生は不要であるため、その運転コストは消費電力量によって決定される。交流を直流に変換する際の整流ロスを除けば、電気式脱イオン水製造装置における消費電力は、両電極間の直流電流 \times 電圧で表される。ここで、直流電流は、被処理水が含有するイオンの量、イオンの種類及び要求される処理水質によって決定される。すなわち、電気式脱イオン水製造装置においては、脱塩室でイオン交換樹脂に捕捉されたイオンを電気的泳動によって連続的に濃縮水側に排出する必要があるため、イオンを泳動せしめるに必要な一定以上の電流は、電気式脱イオン水製造装置がその性能を正常に発揮するために必須のものである。よって、通常の場合、電気式脱イオン水製造装置においては、その運転条件において必要な最低電流値を上回る一定の電流値を保持する定電流運転が行われている。これに対して電圧は、前記両電極間の電気抵抗によって決定され、電気式脱イオン水製造装置に用いられるイオン交換膜やイオン交換樹脂の性能に大きく依存する。すなわち、該電気抵抗は、両電極間に配設された電極室、濃縮室及び脱塩室による電気抵抗の総和であり、電極間距離および運転温度を一定とすれば、電極水及び濃縮水に含有されるイオンの濃度と種類、イオン交換膜、イオン交換樹脂の種類とそのイオン交換基の対イオンの種類、更にイオン交換樹脂の充填方法（単床あるいは混床）、更にこれら全ての電気抵抗構成要素の界面における接点抵抗が影響を与えるものである。前記電気抵抗構成要素の内、電極水および濃縮水に含有されるイオンの濃度と種類は、被処理水の水質及び要求される処理水水質によって決定されるが、その他の要素は電気式脱イオン水製造装置に用いられるイオン交換体の性能とその使用方法に依存する。

【0004】 しかしながら、従来の電気式脱イオン水製造装置においては、脱塩モジュールに充填されるイオン交換樹脂は、従来より普及していた汎用品がそのまま流用されており、電気式脱イオン水製造装置の運転コストを低減させるべく、前記電気抵抗値の極小化に配慮されたものとはなっていない。すなわち、従来の電気式脱イオン水製造装置では、イオン交換樹脂として、一般に、スチレンとジビニルベンゼン（DVB）の共重合体に、陽イオン交換基としてはスルホン酸基（ $\text{R-SO}_3\text{-H}^+$ ）を、陰イオン交換基としては第4級アンモニウム塩基（ $\text{R-N}^+ \text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$ ）を導入して得られた直径 $0.2 \sim 0.5 \text{mm}$ 程度の球状のものが充填されている。この場合、イオン交換樹脂粒子内における電流伝達、すなわち、電子及びイオンの伝達は、高分子ゲル内に均一且つ密に存在するイオン交換基を介して低抵抗で行われるのに対し、

イオン交換樹脂粒子界面においては、イオン及び電子の移動に際し、イオンの場合には該イオンの水中の泳動距離が、また、電子の場合には水分子間の水素結合を介した電子伝達経路が長く、かつ球状のため粒子同士の接触面積が小さいのでイオンの流れが該接点部に集中し、電流伝達の阻害要因、すなわち、電気抵抗の原因となり、イオン交換樹脂由来の電気抵抗の主要因となっている。

【0005】また、従来の電気式脱イオン水製造装置は、汎用のイオン交換樹脂を脱イオンモジュールに充填するため、製作に相当の時間と労力を必要とする。特に、脱塩室を形成する脱イオンモジュールの組立は、サンドイッチ状の端を接着剤を用いて複数枚積層接着しつつ、湿潤したイオン交換樹脂を均一に充填しなければならず、製作には相当の熟練を要し自動化しにくい。また、接着剤を使用しない場合でも湿潤したイオン交換樹脂の取扱いは難しい。

【0006】これらを解決するものとして、例えば、イオン交換樹脂を結合材ポリマーを用いて結合した多孔質構造を有し、特定の水透過性を保持した多孔質イオン交換体（特開平8-252579号公報、特開平10-192716号公報等）、アニオン交換体とカチオン交換体を接着剤を用いて接合し一体的に形成し、且つ通液部と透液封止部を特定構造にした枠体やイオン交換膜が不要となる脱塩室構造体（特開2000-218137号公報）、カチオン交換膜やアニオン交換膜の表面部分に多孔質構造を形成し、当該多孔質構造の表面部分において、カチオン交換膜とアニオン交換膜を接触させ、且つ多孔質構造の多孔部分を被処理水が流通する流路とし、構造の簡略化を図ったもの（特開平11-192491号公報）等が提案されている。

【0007】しかしながら、特開平8-252579号公報等に記載された多孔質構造体を脱イオンモジュールの充填物とする場合、前記の粒状イオン交換樹脂の均一充填に付随する装置製作上の問題は改善される。しかしながら、この多孔質構造体では、従来そのまま脱イオンモジュールに充填されていた粒状イオン交換樹脂を結合材ポリマーを用いて結合して多孔質構造体となし、更に場合によっては、結合材ポリマー部にもイオン交換基を導入するという、多孔質構造体製造上の新たな工程を必要としており、装置組み立て工程の簡略化に換えて、脱イオンモジュール充填材の製造を複雑化している。更に、この多孔質構造体では、上述の粒状イオン交換樹脂の充填に由来する高電気抵抗の改善が十分とは言えない。すなわち、これらの多孔質構造体では、結合ポリマー部分にイオン交換基が存在しないか、存在する場合でも、イオン交換樹脂部分とは結合材ポリマーの母体及びイオン交換基の構造が異なると共に、イオン交換基の存在密度がイオン交換樹脂部分に比べて低く、全体が均質なイオン交換体とすることは困難である。このため、上述の充填層内のイオンや電子移動の不均一性の問題は解

決されないままであり、イオン交換体充填層の電気抵抗の低減及び捕捉イオンの濃縮室への効率的な排出は十分とは言えない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】このように、従来の多孔質イオン交換体は、いずれも、粒子状のイオン交換樹脂を結合材ポリマーにより結合した一体構造物であるか、多孔構造に関する具体的な記載がないものであり、高分散相乳化重合により製造されるような、互いにつながっているマクロポアとマクロポアの壁内に水の流路となるメソポアを有する連続気泡構造のものを開示したものではない。特公平4-49563号公報には高分散相乳化重合により製造され、水性酸や有機酸の吸収能力を高めた多孔質ポリマーが開示されているが、該多孔質ポリマーは膨潤や液体吸収能力が高すぎて脱イオン水の製造には適さないものである。

【0009】従って、本発明の目的は、特定の連続気泡構造を有し、細孔容積や比表面積が格段に大きな多孔質イオン交換体を提供するものである。また、本発明の他の目的は、組み立てが容易で、簡易な構造の脱イオンモジュールを提供するものである。また、本発明の他の目的は、運転時の電圧を低下させて、消費電力の低減が可能な省電力型電気式脱イオン水製造装置を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】かかる実情において、本発明者らは、鋭意検討を行った結果、例えば、油中水滴型エマルジョンを重合させて得られる特定の連続気泡構造を有する多孔質体は、強度を保持し、且つ細孔容積や比表面積が格段に大きいため、電気式脱イオン水製造装置のイオン交換体に好適であること等を見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち、本発明は、互いにつながっているマクロポアとマクロポアの壁内に平均径が1~1000 μm のメソポアを有する連続気泡構造を有し、全細孔容積が1~50ml/gであり、イオン交換基が均一に分布され、イオン交換容量が0.5mg当量/g乾燥多孔質体以上である多孔質イオン交換体を提供するものである。この多孔質イオン交換体は、特定の連続気泡構造を有したイオン交換体であり、従来の粒子凝集型多孔質体とは全く異なる新規な構造である。特に、該多孔質体は強度を保持しつつ、細孔容積や比表面積を格段に大きくすることができる。

【0012】また、本発明は、前記多孔質イオン交換体を、枠体の一方の側に封着されたカチオン交換膜と他方の側に封着されたアニオン交換膜で形成される内部空間に充填してなるものであって、電気式脱イオン水製造装置に使用される脱イオンモジュールを提供するものである。この脱イオンモジュールによれば、イオン交換膜間の空間に充填される多孔質イオン交換体は、例えば、平

板状や円筒状に成形でき、且つ切断が容易なポリマー材を使用できるため、組み立てが容易で、簡易な構造とすることができる。また、本発明は、前記脱イオンモジュールを備える電気式脱イオン水製造装置を提供するものである。この電気式脱イオン水製造装置は、運転時の電圧を低下させて、消費電力の低減が可能な省電力型とすることができる。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の多孔質イオン交換体の基本構造は、互いにつながっているマクロポアとマクロポアの壁内に平均径が $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ のメソポアを有する連続気泡構造である。すなわち、連続気泡は、通常、平均径 $2 \sim 5000 \mu\text{m}$ のマクロポアとマクロポアが重なり合ひ、この重なる部分が共通の開口となるメソポアを有するもので、その大部分がオープンポア構造のものである。オープンポア構造は、水を流せば該マクロポアと該メソポアで形成される気泡内が流路となる。マクロポアとマクロポアの重なりは、1個のマクロポアで $1 \sim 12$ 個、多くのものは $3 \sim 10$ 個である。メソポアの平均径が $1 \mu\text{m}$ 未満であると、これを水処理用に使用すると、通水時の圧力損失が大きくなってしまい、一方、メソポアの平均径が $1000 \mu\text{m}$ より大きいと、脱塩効率が低下してしまう点で好ましくない。多孔質イオン交換体の構造が上記のような連続気泡構造となることにより、マクロポア群やメソポア群を均一に形成できると共に、特開平8-252579号公報等に記載されるような粒子凝集型多孔質体に比べて、細孔容積や比表面積を格段に大きくすることができる。このため、これを電気式脱イオン水製造装置のイオン交換体として使用すると、脱塩効率が著しく向上し、非常に有利である。

【0014】また、該多孔質イオン交換体は全細孔容積が $1 \sim 50 \text{ml/g}$ である。全細孔容積が 1ml/g 未満であると、単位断面積当りの通水量が小さくなってしまい、処理能力が低下してしまうため好ましくない。一方、全細孔容積が 50ml/g を超えると、例えば、ポリマー等の骨格部分の占める割合が低下し、多孔質体の強度が著しく低下してしまうため好ましくない。全細孔容積は従来の多孔質イオン交換体では、せいぜい $0.1 \sim 0.9 \text{ml/g}$ であるから、それを越える従来には無い $1 \sim 50 \text{ml/g}$ の高細孔容積、高比表面積のものが使用できる。また、該多孔質イオン交換体は、その厚みが 10mm の時、水透過速度が $100 \sim 100,000 \text{l} / \text{分} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{MPa}$ であることが好ましい。水透過速度及び空孔率がこの範囲にあれば、これを電気式脱イオン水製造装置のイオン交換体として使用した場合、多孔質体の強度と脱塩効率を共に満足したものとすることができる点で好ましい。連続気泡を形成する骨格部分の材料は、架橋構造を有する有機ポリマー材料を用い、該ポリマー材料はポリマー材料を構成する全構成単位に対して、 $10 \sim 90$ モル%の架橋構造単位を

含むことが好ましい。架橋構造単位が 10 モル%未満であると、機械的強度が不足するため好ましくなく、一方、 90 モル%を超えると、イオン交換基の導入が困難となり、イオン交換容量が低下してしまうため好ましくない。該ポリマー材料の種類に特に制限はなく、例えば、ポリスチレン、ポリ(α -メチルスチレン)、ポリビニルベンジルクロライド等のスチレン系ポリマー；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン等のポリ(ハロゲン化オレフィン)；ポリアクリロニトリル等のニトリル系ポリマー、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル等の(メタ)アクリル系ポリマー；スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ビニルベンジルクロラド-ジビニルベンゼン共重合体等が挙げられる。上記ポリマーは、単独のモノマーを重合させて得られるホモポリマーでも、複数のモノマーを重合させて得られるコポリマーであってもよく、また、2種類以上のポリマーがブレンドされたものであってもよい。これら有機ポリマー材料の中で、イオン交換基の導入の容易性と機械的強度の高さから、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体やビニルベンジルクロラド-ジビニルベンゼン共重合体为好ましい材料として挙げられる。本発明の多孔質イオン交換体の連続気泡構造は、SEM写真で比較的容易に観察できる。

【0015】本発明の多孔質イオン交換体は、イオン交換基が均一に分布され、イオン交換容量が 0.5mg当量/g乾燥多孔質体 以上、好ましくは 2.0mg当量/g乾燥多孔質体 以上である。イオン交換容量が 0.5mg当量/g乾燥多孔質体 未満であると、脱塩効率が低下してしまうため好ましくない。また、イオン交換基の分布が不均一であると、多孔質イオン交換体内のイオンや電子移動が不均一となり、電気抵抗の低減や捕捉イオンの濃縮室への効率的な排出ができなくなるため好ましくない。なお、「イオン交換基が均一に分布された」とは、イオン交換基の分布が少なくとも μm オーダーで均一であることをいう。イオン交換基の分布状況は、EPMAやSIMS等を用いることで、比較的簡単に確認することができる。多孔質イオン交換体に導入されるイオン交換基としては、カルボン酸基、イミノジ酢酸基、スルホン酸基、リン酸基、リン酸エステル基等のカチオン交換基；四級アンモニウム基、三級アミノ基、二級アミノ基、一級アミノ基、ポリエチレンイミン、第三スルホニウム基、ホスホニウム基等のアニオン交換基；ベタイン、スルホベタイン等の両性イオン交換基が挙げられる。

【0016】本発明の多孔質イオン交換体は、マクロポア群と、マクロポアとマクロポアが重なり合って生じる特定の開口のメソポア群が均一に存在する連続気泡構造を有するもので、従来の粒子凝集型多孔質体とは全く異なる新規な構造であり、多孔質イオン交換体の強度を保持しつつ、細孔容積や比表面積を格段に大きくすること

ができる。

【0017】上記多孔質イオン交換体の製造方法としては、特に制限されず、イオン交換基を含む成分を一段階で多孔質体にする方法、イオン交換基を含まない成分により多孔質体を形成し、その後、イオン交換基を導入する方法などが挙げられる。多孔質イオン交換体の製造方法の一例を次に示す。すなわち、当該多孔質イオン交換体は、イオン交換基を含まない油溶性モノマー、界面活性剤、水及び必要に応じて重合開始剤とを混合し、油中水滴型エマルジョンを得、これを重合させて製造される。

【0018】イオン交換基を含まない油溶性モノマーとしては、カルボン酸基、スルホン酸基、四級アンモニウム基等のイオン交換基を含まず、水に対する溶解性が低く、親油性のモノマーを指すものである。これらモノマーの具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルベンジルクロライド、ジビニルベンゼン、エチレン、プロピレン、イソブテン、ブタジエン、イソプレン、クロロブレン、塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、トリメチロールプロパントリアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸グリシジル、エチレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。これらモノマーは、1種単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。ただし、本発明においては、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート等の架橋性モノマーを少なくとも油溶性モノマーの成分として選択し、その含有量を全油溶性モノマー中、10～90モル%、好ましくは15～80モル%とすることが、後の工程でイオン交換基量を多く導入するに際して必要な機械的強度が得られる点で好ましい。

【0019】界面活性剤は、イオン交換基を含まない油溶性モノマーと水とを混合した際に、油中水滴型(W/O)エマルジョンを形成できるものであれば特に制限はなく、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート等の非イオン界面活性剤；オレイン酸カリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム等の陰イオン界面活性剤；ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド等の陽イオン界面活性剤；ラウリルジメチルベタイン等の両

性界面活性剤を用いることができる。これら界面活性剤は1種単独又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。なお、油中水滴型エマルジョンとは、油相が連続相となり、その中に水滴が分散しているエマルジョンを言う。上記界面活性剤の添加量としては、油溶性モノマーの種類および目的とするエマルジョン粒子(マイクロポア)の大きさによって大幅に変動するため一概には言えないが、油溶性モノマーと界面活性剤の合計量に対して約2～70%の範囲で選択することができる。また、必ずしも必須ではないが、多孔質イオン交換体の気泡形状やサイズを制御するために、メタノール、ステアリルアルコール等のアルコール；ステアリン酸等のカルボン酸；オクタン、ドデカン等の炭化水素を系内に共存させることもできる。

【0020】重合開始剤としては、熱及び光照射によりラジカルを発生する化合物が好適に用いられる。重合開始剤は水溶性であっても油溶性であってもよく、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサニトリル、アゾビスシクロヘキサニルカルボニトリル、過酸化ベンゾイル、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素-塩化第一鉄、過硫酸ナトリウム-酸性亜硫酸ナトリウム、テトラメチルチウラムジスルフィド等が挙げられる。ただし、場合によっては、重合開始剤を添加しなくても加熱のみや光照射のみで重合が進行する系もあるため、そのような系では重合開始剤の添加は不要である。

【0021】イオン交換基を含まない油溶性モノマー、界面活性剤、水及び重合開始剤とを混合し、油中水滴型エマルジョンを形成させる際の混合方法としては、特に制限はなく、各成分を一括して一度に混合する方法、油溶性モノマー、界面活性剤及び油溶性重合開始剤である油溶性成分と、水や水溶性重合開始剤である水溶性成分とを別々に均一溶解させた後、それぞれの成分を混合する方法などが使用できる。エマルジョンを形成させるための混合装置についても特に制限はなく、通常のミキサーやホモジナイザー、高圧ホモジナイザー等を用いることができ、目的のエマルジョン粒径を得るのに適切な装置を選択すればよい。また、混合条件についても特に制限はなく、目的のエマルジョン粒径を得ることができる攪拌回転数や攪拌時間を、任意に設定することができる。

【0022】このようにして得られた油中水滴型エマルジョンを重合させる重合条件は、モノマーの種類、開始剤系により様々な条件が選択できる。例えば、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、過硫酸カリウム等を用いたときには、不活性雰囲気下の密封容器内において、30～100℃で1～48時間、加熱重合させればよく、開始剤として過酸化水素-塩化第一鉄、過硫酸ナトリウム-酸性亜硫酸ナトリウム等を用いたときには、不活性雰囲気下の密封容器内にお

いて、0～30℃で1～48時間重合させればよい。重合終了後、内容物を取り出し、イソプロパノール等の溶剤でソックスレー抽出し、未反応モノマーと残留界面活性剤を除去して多孔質体を得る。

【0023】重合工程で得られた多孔質体にイオン交換基を導入する方法としては、特に制限はなく、高分子反応やグラフト重合等の公知の方法を用いることができる。例えば、スルホン酸基を導入する方法としては、多孔質体がスチレンージビニルベンゼン共重合体等であればクロロ硫酸や濃硫酸、発煙硫酸を用いてスルホン化する方法；多孔質体にラジカル開始基や連鎖移動基を導入し、スチレンスルホン酸ナトリウムやアクリルアミドー2-メチルプロパンスルホン酸をグラフト重合する方法；同様にグリシジルメタクリレートをグラフト重合した後、官能基変換によりスルホン酸基を導入する方法等が挙げられる。また、四級アンモニウム基を導入する方法としては、多孔質体がスチレンージビニルベンゼン共重合体等であればクロロメチルメチルエーテル等によりクロロメチル基を導入した後、三級アミンと反応させ導入する方法；多孔質体をクロロメチルスチレンとジビニルベンゼンの共重合により製造し、三級アミンと反応させ導入する方法；多孔質体にラジカル開始基や連鎖移動基を導入し、N, N, N-トリメチルアンモニウムエチルアクリレートやN, N, N-トリメチルアンモニウムプロピルアクリルアミドをグラフト重合する方法；同様にグリシジルメタクリレートをグラフト重合した後、官能基変換により四級アンモニウム基を導入する方法等が挙げられる。また、ベタインを導入する方法としては、上記の方法により多孔質体に三級アミンを導入した後、モノヨード酢酸を反応させ導入する方法等が挙げられる。なお、導入するイオン交換基としては、カルボン酸基、イミノジ酢酸基、スルホン酸基、リン酸基、リン酸エステル基等のカチオン交換基；四級アンモニウム基、三級アミノ基、二級アミノ基、一級アミノ基、ポリエチレンイミン、第三スルホニウム基、ホスホニウム基等のアニオン交換基；ベタイン、スルホベタイン等の両性イオン交換基が挙げられる。

【0024】本発明の電気式脱イオン水製造装置に使用される脱イオンモジュールとしては、例えば、図1に示すように、板状に成形した多孔質イオン交換体100を、枠体103の一方の側に封着されたカチオン交換膜101と、他方の側に封着されたアニオン交換膜102で形成される内部空間104に充填してなる脱イオンモジュール10A、あるいは、図2に示すように、板状に成形した多孔質イオン交換体100aを枠体103aの一方の側に封着されたカチオン交換膜101と、枠体103aと枠体103bの間に封着された中間イオン交換膜105とで形成される第1内部空間104aに充填し、更に、板状に成形した多孔質イオン交換体100bを中間イオン交換膜105と枠体103bの他方の側に

封着されたアニオン交換膜102とで形成される第2内部空間104bに充填してなる脱イオンモジュール10Bが挙げられる。すなわち、本発明の多孔質イオン交換体の脱イオンモジュールへの充填の態様は、脱イオン水製造の目的を達成するものであれば特に制限されるものではないが、従来の脱イオンモジュールにおけるイオン交換体を本発明の多孔質イオン交換体で置き換えた充填態様を採ることができる。また、本発明の脱イオンモジュールは、枠体を使用することなく、イオン交換膜と多孔質イオン交換体を予め、接着剤などを用いて張り合わせて作製することができ、電気式脱イオン水製造装置の組み立て作業を簡便化することができる。

【0025】本発明の電気式脱イオン水製造装置としては、上記脱イオンモジュールを備えるものであり、多孔質イオン交換体に捕捉せしめた不純物イオンを電気的に排除して、脱イオン水を製造する装置であれば、特に制限されず、平板型、円筒型及びスパイラル型の電気式脱イオン水製造装置が挙げられる。平板型電気式脱イオン水製造装置は、例えば、カチオン交換膜とアニオン交換膜との間に多孔質イオン交換体を充填してなる脱塩室と、上記カチオン交換膜、アニオン交換膜を介して脱塩室の両側に設けられた濃縮室と、これらの両側に配置された陽極と、陰極とを備えてなる装置、カチオン交換膜と、カチオン交換膜とアニオン交換膜の間に配置される中間イオン交換膜とで形成される第1小脱塩室、及び該中間イオン交換膜とアニオン交換膜とで形成される第2小脱塩室に、それぞれ多孔質イオン交換体を充填してなる脱塩室と、上記カチオン交換膜、アニオン交換膜を介して脱塩室の両側に設けられた濃縮室と、これらの両側に配置された陽極と、陰極とを備えてなる装置、が使用できる。

【0026】以下、本発明の実施の形態における電気式脱イオン水製造装置を図3を参照して説明する。図3において、1は脱塩室、2は濃縮室で、これらの脱塩室1を構成するには前述の様なモジュール品として作製される。本例では、両性イオン交換基を導入した多孔質両性イオン交換体100cをアニオン交換膜102とカチオン交換膜101で挟むように充填して脱イオンモジュール10Aとする。脱イオンモジュール10Aは離間して複数並設される。各脱イオンモジュール10A、10A間には枠状に形成されたゴムパッキン等の水密部材からなるスペーサー（不図示）が介在され、このようにして形成される空間部を濃縮室2として構成する。脱塩室1と濃縮室2との交互配列体の両側部に陽極110と陰極109を配置し、陽極110、陰極109の近傍にそれぞれ仕切り膜113、114を設け、該仕切り膜113と陽極110との間の空間部を陽極室111とし、該仕切り膜114と陰極109との間の空間部を陰極室112として構成する。図3では図示の関係で多孔質両性イオン交換体100cとその両側に位置するアニオン交換

膜102、カチオン交換膜101とは離間しているようになっているが、実際は多孔質両性イオン交換体100cとアニオン交換膜102、カチオン交換膜101とは密着している。なお、後述する図4～図7においても脱塩室を形成する多孔質イオン交換体とイオン交換膜は密着している。

【0027】図3の電気式脱イオン水製造装置は、次のように操作される。まず、被処理水を脱塩室1内に流入し、濃縮水を濃縮室2内に流入し、且つ陽極室111、陰極室112にそれぞれ電極水を流入する。濃縮水としては、通常、脱塩室1に供給する被処理水と同じものが使用される。一方、陽極110、陰極109間に電圧を印加し、被処理水、濃縮水の流れ方向に対して直角方向に直流電流を通じる。脱塩室1内に流入された被処理水は、多孔質イオン交換体のマクロポア及びメソポアからなる連続気泡構造内を流通する際、該連続気泡構造内に導入されたイオン交換基にイオンが捕捉され、該イオンはイオン交換膜101、102を通して濃縮室2内に排除される。

【0028】他の実施の形態の電気式脱イオン水製造装置を図4～図7に示す。脱イオンモジュールの数は処理能力などの使用条件によって適宜に決定されるもので、図4～図7では、図面の簡素化を目的に脱イオンモジュールは2個で表示する。また、同一構成要素には同一符号を付して、その説明を省略し、異なる点について主に説明する。図4において、図3と異なる点は、脱イオンモジュールを構成する多孔質イオン交換体の種類を変えた点にあり、図4の装置で使用する脱イオンモジュール10Aは、両性イオン交換基を導入した多孔質両性イオン交換体100c、カチオン交換基を導入した多孔質カチオン交換体100d、アニオン交換基を導入した多孔質アニオン交換体100e、をそれぞれ小ブロック状に製作し、被処理水の流入側より多孔質両性イオン交換体100c、多孔質カチオン交換体100d、多孔質アニオン交換体100eとなるように積層し、これをアニオン交換膜102とカチオン交換膜101で挟むように構成した態様である。

【0029】図5において、図3と異なる点は、脱イオンモジュールを構成する多孔質イオン交換体の種類を変えた点にあり、図5の装置で使用する脱イオンモジュール10Aは、多孔質カチオン交換体100dと多孔質アニオン交換体100eを、互いに多孔質イオン交換体側を当接させ、該当接面とは反対側の両側をアニオン交換膜102とカチオン交換膜101で挟むように構成した態様である。

【0030】図6において、図3と異なる点は、脱イオンモジュールを構成する多孔質イオン交換体の種類を変えた点及び2個の脱イオンモジュールを直列に接続し、一方の脱イオンモジュールの流出水を他方の脱イオンモ

ジュールの被処理水とした点にある。すなわち、図6の装置で使用する脱イオンモジュール10Aは、カチオン交換基を導入した多孔質カチオン交換体100dとアニオン交換基を導入した多孔質アニオン交換体100eをそれぞれアニオン交換膜102とカチオン交換膜101で挟むように充填して、それぞれを脱カチオンモジュール10A1と脱アニオンモジュール10A2とし、脱アニオンモジュール10A2の流出水を脱カチオンモジュール10A1の被処理水としたものである。

【0031】図3～図6の装置で使用する脱イオンモジュールはいずれも、図1に示す脱イオンモジュール10Aが使用できる。

【0032】一方、図7の装置で使用する脱イオンモジュールは、図2に示す脱イオンモジュール10Bが使用できる。すなわち、図7の装置は、一側のカチオン交換膜101、他側のアニオン交換膜102及びカチオン交換膜101とアニオン交換膜102の間に位置する中間イオン交換膜105で区画される2つの小脱塩室1a、1bのカチオン交換膜101側の小脱塩室1bに多孔質両性イオン交換体、もしくは多孔質アニオン交換体と多孔質カチオン交換体の積層体100fを充填し、アニオン交換膜102側の小脱塩室1aに多孔質アニオン交換体100eを充填して脱塩室1を構成し、カチオン交換膜101、アニオン交換膜102を介して脱塩室の両側に濃縮室2を設け、これらの脱塩室1及び濃縮室2を陽極110と陰極109の間に配置して構成される。本例では、中間イオン交換膜105はアニオン交換膜を使用している。

【0033】図7の電気式脱イオン水製造装置は、次のように操作される。まず、被処理水を小脱塩室1a内に流入し、次いで、小脱塩室1aの流出水を隣接する他の小脱塩室1bに流入し、濃縮水を濃縮室2内に流入し、且つ陽極室111、陰極室112にそれぞれ電極水を流入する。濃縮水としては、通常、小脱塩室1aに供給する被処理水と同じものが使用される。一方、陽極110、陰極109間に電圧を印加し、被処理水、濃縮水の流れ方向に対して直角方向に直流電流を通じる。小脱塩室1a内に流入された被処理水は、多孔質アニオン交換体100eのマクロポア及びメソポアからなる連続気泡構造内を流通する際、該連続気泡構造内に導入されたイオン交換基にイオンが捕捉され、除去される。更に、小脱塩室1aの流出水は多孔質両性イオン交換体、もしくは多孔質アニオン交換体と多孔質カチオン交換体の積層体100fのマクロポア及びメソポアからなる連続気泡構造内を流通する際、該連続気泡構造内に導入されたイオン交換基にイオンが捕捉され、除去される。濃縮水は各濃縮室を上昇し、カチオン交換膜101及びアニオン交換膜102を介して移動してくる不純物イオンを受取り、不純物イオンを濃縮した濃縮水として系外へ排出される。

【0034】

【実施例】次に、実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、これは単に例示であって、本発明を制限するものではない。

実施例1

(多孔質カチオン交換体の製造) スチレン27.7g、ジビニルベンゼン6.9g、アゾビスイソブチロニトリル0.14g及びソルビタンモノオレエート3.8gを混合し、均一に溶解させた。次に、当該スチレン/ジビニルベンゼン/アゾビスイソブチロニトリル/ソルビタンモノオレエート混合物を450mlの純水に添加し、ホモジナイザーを用いて2万回転/分で2分間攪拌し、油中水滴型エマルジョンを得た。乳化終了後、油中水滴型エマルジョンをステンレス製のオートクレーブに移し、窒素で十分置換した後密封し、静置下60℃で24時間重合させた。重合終了後、内容物を取り出し、イソプロパノールで18時間ソックスレー抽出し、未反応モノマーとソルビタンモノオレエートを除去した後、40℃で一昼夜減圧乾燥した。このようにして得られたスチレン/ジビニルベンゼン共重合体よりなる架橋成分を14モル%含有した多孔質体5gを分取し、テトラクロロエタン500gを加え、60℃で30分加熱した後、室温まで冷却し、クロロ硫酸25gを徐々に加え、室温で24時間反応させた。その後、酢酸を加え、多量の水中に反応物を投入し、水洗、乾燥して多孔質カチオン交換体を得た。この多孔質体のイオン交換容量は、乾燥多孔質体換算で4.0mg当量/gであり、EPMAを用いた硫黄原子のマッピングにより、スルホン酸基が多孔質体に均一に導入されていることを確認した。また、図8に示すSEM観察の結果、この多孔質体の内部構造は、連続気泡構造を有しており、平均径30μmのマクロポアの大部分が重なり合い、マクロポアとマクロポアの重なりで形成されるメソポアの直径の平均値は5μm、全細孔容積は、10.1ml/gであった。また、上記多孔質体を10mmの厚みに切り出し、水透過速度を測定したところ、14,000l/分・m²・MPaであり、良好な水透過性を示した。

【0035】実施例2

(多孔質アニオン交換体の製造) スチレン27.7gの代わりに、p-クロロメチルスチレン18.0gを用い、ジビニルベンゼン17.3g、アゾビスイソブチロニトリル0.26gとした以外、実施例1と同様の油中水滴型エマルジョンの重合を行い、p-クロロメチルスチレン/ジビニルベンゼン共重合体よりなる架橋成分を50モル%含有した多孔質体を製造した。この多孔質体5gを分取し、ジオキサン500gを加え80℃で30分加熱した後、室温まで冷却し、トリメチルアミン(30%)水溶液65gを徐々に加え、50℃で3時間反応させた後、室温で一昼夜放置した。反応終了後、多孔質体を取り出し、アセトンで洗浄後水洗し、乾燥して多孔

質アニオン交換体を得た。この多孔質体のイオン交換容量は、乾燥多孔質体換算で2.5mg当量/gであり、SIMSにより、トリメチルアンモニウム基が多孔質体に均一に導入されていることを確認した。また、SEM観察の結果、この多孔質体の内部構造は、連続気泡構造を有しており、平均径30μmのマクロポアの大部分が重なり合い、マクロポアとマクロポアの重なりで形成されるメソポアの直径の平均値は4μm、全細孔容積は9.9ml/gであった。また、上記多孔質体を10mmの厚みに切り出し、水透過速度を測定したところ、12,000l/分・m²・MPaであり、良好な水透過性を示した。

【0036】比較例1

アゾビスイソブチロニトリル0.14gに代えて、過硫酸カリウム0.60gを用いたこと、及びソルビタンモノオレエートの使用量3.8gを15.5gに変更した以外、実施例1と同様の操作を行い、多孔質カチオン交換体を得た。得られた多孔質体は、イオン交換容量が乾燥多孔質体換算で4.0mg当量/g、全細孔容積が9.2ml/gであったが、メソポアの直径の平均値が0.2μmと小さく、実施例1と同様に水透過速度を測定したところ、40l/分・m²・MPaであった。

【0037】実施例3

(脱イオンモジュールの作製) 実施例1及び2で得られた多孔質カチオン交換体、多孔質アニオン交換体及び多孔質両性イオン交換体を縦100mm、横100mm、幅8mmの大きさに切断して、それぞれ5個の小ブロックとした。すなわち、多孔質両性イオン交換体100c、多孔質カチオン交換体100d、多孔質アニオン交換体100e、をそれぞれ小ブロック状に製作し、被処理水の流入側より多孔質両性イオン交換体100c、多孔質カチオン交換体100d、多孔質アニオン交換体100e、多孔質カチオン交換体100d、多孔質アニオン交換体100eとなるように積層し、これをアニオン交換膜102とカチオン交換膜101で挟むように充填して、図4の装置で使用するような脱イオンモジュールを得た。

【0038】実施例4

(電気式脱イオン水製造装置の製造及び運転) 得られた脱イオンモジュールを脱塩室として電気式脱イオン水製造装置を製造した。電気式脱イオン水製造装置は、脱塩室1室、陽極室1室、陰極室1室よりなる装置とした。脱塩室と陽極室との間、脱塩室と陰極室との間にはそれぞれスペーサを挿入して濃縮室を形成した。この電気式脱イオン水製造装置に、市水を逆浸透膜で処理した導電率が3.6μS/cmの水を被処理水として供給し、運転した。電気式脱イオン水製造装置の操作電流0.40Aで、比抵抗5.0MΩcmの処理水を得た。このときの、操作電圧は20Vであった。

【0039】比較例2

連続気泡構造の多孔質イオン交換体に代えて、アンバー

ライト120Bとアンバーライト402BLを当量混合したものを用いた以外は、実施例4と同様の条件で電気式脱イオン水製造装置を運転した。この電気式脱イオン水製造装置に、市水を逆浸透膜で処理した導電率が3.6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の水を被処理水として供給し、運転した。電気式脱イオン水製造装置の操作電流0.40Aで、比抵抗5.0M Ωcm の処理水を得た。このときの、操作電圧は30Vであった。

【0040】実施例4は比較例2と対比して、イオン交換体を多孔質イオン交換体とすることにより、電気式脱イオン水製造装置の操作電圧を低減し消費電力を節約できることが確認できた。また、脱イオンモジュールの作製は、比較例1では湿润状態でイオン交換樹脂を均一に充填しなければならず、製作に苦勞した反面、実施例3及び4ではイオン交換樹脂の均一充填という作業はなく、容易であった。

【0041】

【発明の効果】本発明の多孔質イオン交換体は、特定の連続気泡構造を有したイオン交換体であり、従来の粒子凝集型多孔質体とは全く異なる新規な構造である。特に、該多孔質体は強度を保持しつつ、細孔容積や比表面積を格段に大きくすることができる。本発明の脱イオンモジュールによれば、イオン交換膜間の空間に充填される多孔質イオン交換体は、例えば、平板状や円筒状に成形でき、且つ切断が容易なポリマー材を使用できるため、組み立てが容易で、簡易な構造とすることができる。また、本発明の電気式脱イオン水製造装置は、脱塩効率が高いため、運転時の電圧を低下させて、消費電力の低減が可能な省電力型とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の脱イオンモジュールを説明する模式図である。

【図2】本発明の他の脱イオンモジュールを説明する模式図である。

【図3】本発明の電気式脱イオン水製造装置を説明する模式図である。

【図4】本発明の他の電気式脱イオン水製造装置を説明する模式図である。

【図5】本発明の他の電気式脱イオン水製造装置を説明する模式図である。

【図6】本発明の他の電気式脱イオン水製造装置を説明する模式図である。

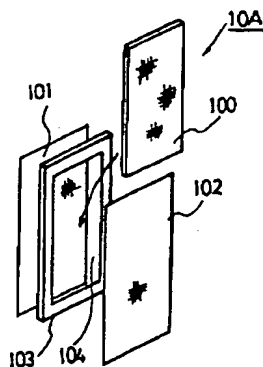
【図7】本発明の他の電気式脱イオン水製造装置を説明する模式図である。

【図8】実施例で得られた多孔質イオン交換体のSEM写真である。

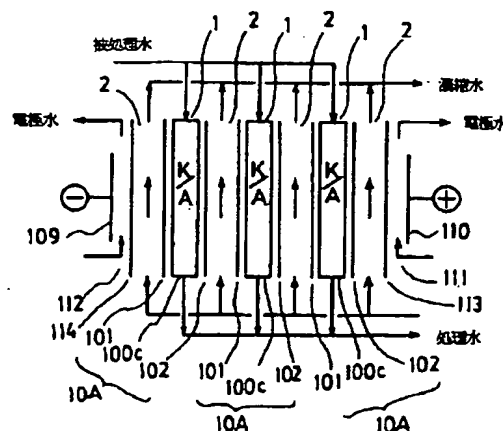
【符号の説明】

- | | | |
|---|--|--|
| 1 | 脱塩室 | |
| 2 | 濃縮室 | |
| 10A、10A ₁ 、10A ₂ 、10B | 脱イオンモジュール | |
| 100、100a、100b | 多孔質イオン交換体 | |
| 100c | 多孔質両性イオン交換体 | |
| 100d | 多孔質カチオン交換体 | |
| 100e | 多孔質アニオン交換体 | |
| 100f | 多孔質カチオン交換体と多孔質アニオン交換体の積層体もしくは多孔質両性イオン交換体 | |
| 101 | カチオン交換膜 | |
| 102 | アニオン交換膜 | |
| 103、103a、103b | 枠体 | |
| 104、104a、104b | 空間部 | |
| 105 | 中間イオン交換膜 | |
| 109 | 陰極 | |
| 110 | 陽極 | |

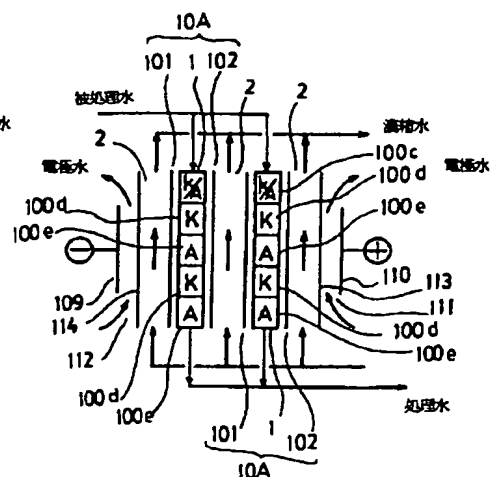
【図1】



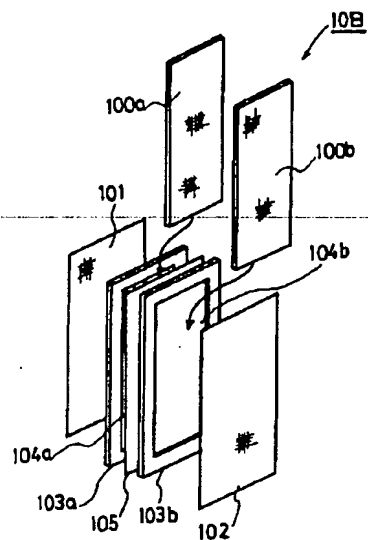
【図3】



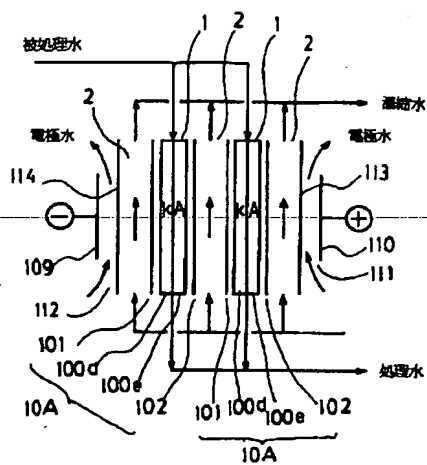
【図4】



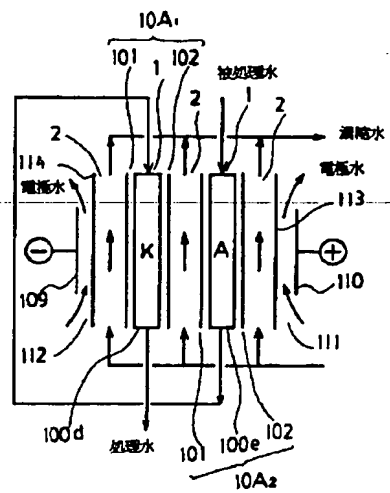
【図2】



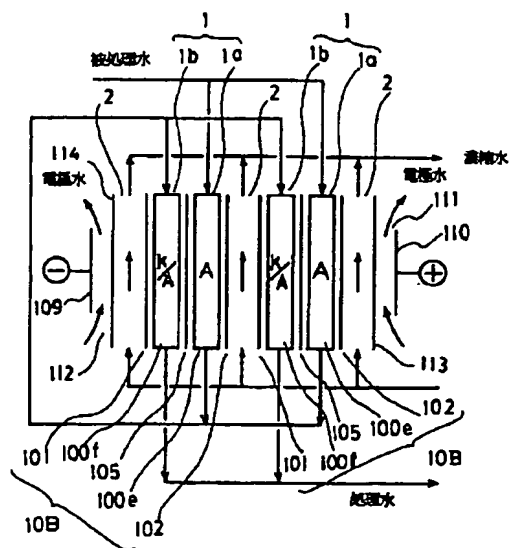
【図5】



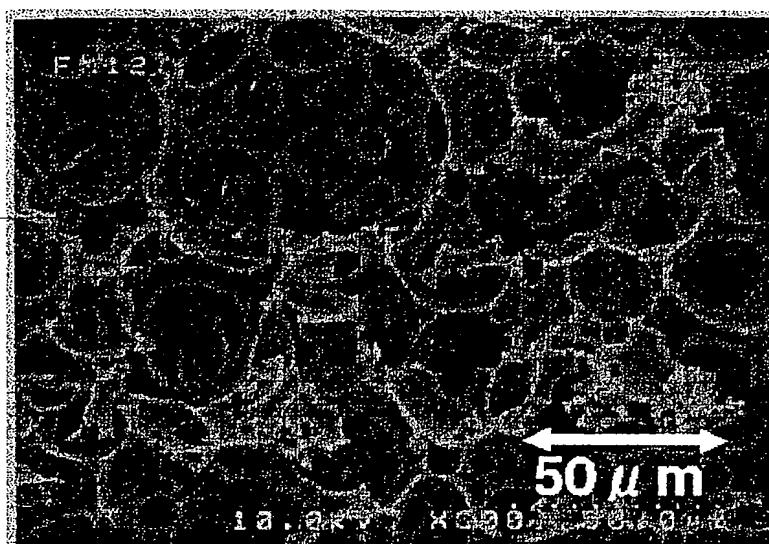
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72) 発明者 田村 真紀夫
東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガ
ノ株式会社内

Fターム(参考) 4D006 GA17 HA44 HA47 HA93 JA30Z
KE30R MA03 MA13 MA14
MA15 MA22 MA24 MB07 MC24X
MC26X MC74X MC78X PA01
PB06 PB25 PB26 PC01 PC11
PC17 PC31 PC42
4D061 DA03 DB18 EA09 EB13 EB19
EB22

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.